



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C09D 133/14, 167/02 B05D 7/16, C08G 59/32	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/01504 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Januar 1994 (20.01.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01601 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Juni 1993 (23.06.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 22 194.3 7. Juli 1992 (07.07.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/ DE]; Glasuritstraße 1, D-48165 Münster (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : KRANIG, Wolfgang [DE/DE]; Erlengrund 42, D-4403 Senden (DE). CIBU- RA, Klaus [DE/DE]; Am Schütthook 159, D-4400 Mün- ster (DE). WOLTERING, Joachim [DE/DE]; Rudolph- straße 24, D-4400 Münster (DE). HILGER, Christopher [DE/DE]; Goebenstraße 33, D-4400 Münster (DE). RA- DEMACHER, Josef [DE/DE]; Linckensstraße 33, D- 4400 Münster (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: PROCESS FOR OBTAINING A DOUBLE-LAYER COATING AND POWDER LACQUER FOR IMPLEMEN- TING THIS PROCESS		
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER ZWEISCHICHTIGEN LACKIERUNG UND FÜR DIE- SES VERFAHREN GEEIGNETE PULVERLACKE		
(57) Abstract A process is disclosed for obtaining a double-layer coating. A pigmented base paint is first applied, the thus obtained base paint layer is covered with a translucent powder lacquer and finally the base paint layer and the translucent lacquer layer are baked together. As translucent powder lacquer is used a powder lacquer which contains an epoxide group-containing polyacrylate resin as binder and a mixture of (A) a polyanhydride and (B) a carboxyl group-containing polyester resin as cross-linking agent. The polyester resin is produced by reacting a diol (b1), a compound (b2) that contains per molecule at least three functional groups selected among hydroxyl, primary amino, secondary amino, carboxyl and acid anhydride groups and (b3) a dicarboxylic acid, in a molar ratio between (b1) : (b2) : (b3) equal to 0.0-3.0:1.0:1.5-9.0, until a polyester resin having an acid number from 40 to 300 is obtained.		
(57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zweischichtlackierungen, bei dem ein pigmentierter Basislack vorlackiert wird, die so erhaltene Basislackschicht mit einem Pulverklarlack überlackiert wird und anschließend Basislackschicht und Klarlackschicht zusammen eingebrannt werden. Als Pulverklarlack wird erfindungsgemäß ein Pulverlack eingesetzt, der ein epoxidgruppenhaltiges Polyacrylatharz als Bindemittel und eine Mischung aus (A) einem Polyanhydrid und (B) einem carboxylgruppenhaltigen Polyesterharz als Vernetzungsmittel enthält. Das Polyesterharz ist herstellbar, indem ein Diol (b1), eine Verbindung (b2), die pro Molekül mindestens drei funktionelle Gruppen ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgruppen enthält und (b3) eine Dicarbonsäure in einem Molverhältnis von (b1):(b2):(b3) = 0,0 bis 3,0:1,0:1,5 bis 9,0 zu einem Polyesterharz mit einer Säurezahl von 40 bis 300 umgesetzt werden.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slowakische Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

5

Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen
10 Lackierung und für dieses Verfahren geeignete
Pulverlacke

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
15 von Zweischichtlackierungen auf einer
Substratoberfläche, bei dem

- (1) ein pigmentierter Basislack auf die
Substratoberfläche aufgebracht wird
20
- (2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Lack ein
Polymerfilm gebildet wird
- (3) auf die so erhaltene Basislacksschicht ein
25 Pulverklarlack aufgebracht wird, der ein
epoxidgruppenhaltiges Polyacrylatharz als
Bindemittel enthält und anschließend
- (4) die Basislacksschicht zusammen mit der
30 Pulverklarlacksschicht eingebrannt wird.

Die Erfindung betrifft auch Pulverlacke, die ein
epoxidgruppenhaltiges Polyacrylatharz als Bindemittel
enthalten.

35

Das oben beschriebene Verfahren zur Herstellung von Zweischichtlackierungen ist bekannt. Mit diesem Verfahren gelingt es, Lackierungen (insbesondere für Automobile) herzustellen, die insbesondere hinsichtlich

5 Glanz, Deckfähigkeit, dekorativem Effekt, Witterungsbeständigkeit und Reparaturfähigkeit deutliche Vorteile gegenüber einschichtigen Lackierungen aufweisen. Um diese Vorteile zu erreichen, müssen jedoch Lacke eingesetzt werden, die ganz

10 besondere, auf das oben beschriebene Lackierverfahren abgestimmte Eigenschaften aufweisen.

Der in Stufe (1) aufgebraachte Basislack sorgt für Farbe, Deckfähigkeit und Effekt (insbesondere bei

15 Verwendung von Metallpigmenten für den Metalleffekt).

Die nach Applikation des Basislacks erhaltene pigmentierte Basislacksschicht wird vorzugsweise im nicht eingebrannten Zustand mit einem Klarlack

20 überlackiert. Anschließend werden Basislacksschicht und Klarlacksschicht zusammen eingebrannt. Dabei ist es von entscheidender Bedeutung, daß die in der Basislacksschicht enthaltenen Pigmente weder während des Überlackierens mit Klarlack noch während des

25 gemeinsamen Einbrennens in ihrer räumlichen Verteilung und/oder in ihrer räumlichen Orientierung gestört werden. Eine solche Störung führt zu Verschlechterungen des optischen Erscheinungsbildes der Lackierung. Der auf die Basislacksschicht aufgebraachte Klarlack soll der

30 Zweischichtlackierung insbesondere Glanz, Fülle, Decklackstand und Widerstandsfähigkeit gegen Witterung, Chemikalien, Wasser und physikalische Belastungen verleihen. Der Klarlack darf weder während des Überlackierens der Basislacksschicht noch während des

35 Einbrennvorgangs eine Störung der Basislacksschicht verursachen, er muß aber auch Klarlackfilme liefern,

die nach dem Einbrennen auf der Basislackschicht gut haften und die genannten Eigenschaften zeigen.

Aus ökonomischen und ökologischen Gründen ist es
5 wünschenswert, bei dem in Rede stehenden Verfahren zur Herstellung von Zweischichtlackierungen als Klarlacke Pulverklarlacke einzusetzen. Es wurde daher versucht, unter Verwendung von Pulverklarlacken, die ein epoxidgruppenhaltiges Polyacrylatharz als Bindemittel
10 enthalten, Zweischichtlackierungen der oben beschriebenen Art herzustellen (vgl. EP-A-299 420). Die so erhaltenen Zweischichtlackierungen erweisen sich jedoch als verbesserungsbedürftig.

15 Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabenstellung besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Zweischichtlackierungen der oben beschriebenen Art, bei dem in Stufe (3) ein Pulverklarlack eingesetzt wird, der ein
20 epoxidgruppenhaltiges Polyacrylatharz als Bindemittel enthält und mit dem Zweischichtlackierungen herstellbar sind, die im Vergleich zu Zweischichtlackierungen des Standes der Technik verbesserte Eigenschaften haben.

25 Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch ein Verfahren der oben beschriebenen Art gelöst, bei dem in Stufe (3) ein Pulverklarlack eingesetzt wird, der als Vernetzungsmittel eine Mischung aus

30 (A) 5 bis 95, vorzugsweise 5 bis 80, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gewichtsprozent einer Verbindung, die im statistischen Mittel mindestens zwei Carboxylgruppen und mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei Säureanhydridgruppen pro
35 Molekül enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und

(B) 95 bis 5, vorzugsweise 95 bis 20, besonders bevorzugt 90 bis 50 Gewichtsprozent eines carboxylgruppenhaltigen Polyesterharzes, das erhältlich ist, indem

5

(b1) ein Diol oder eine Mischung aus Diolen

10

(b2) eine Verbindung, die pro Molekül mindestens drei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgruppen, wobei eine Säureanhydridgruppe als zu zwei Carboxylgruppen äquivalent angesehen wird, enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und

15

(b3) eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäureanhydrid oder eine Mischung aus Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden.

20

in einem Molverhältnis von (b1) : (b2) : (b3) = 0,0 bis 3,0 : 1,0 : 1,5 bis 9,0, vorzugsweise 0,0 bis 2,0 : 1,0 : 2,0 bis 8,0, besonders bevorzugt 0,5 bis 2,0 : 1,0 : 2,0 bis 6,0 zu einem Polyesterharz mit einer Säurezahl von 40 bis 300, vorzugsweise 80 bis 250 umgesetzt werden,

25

enthält, wobei die Gewichtsprozentangaben auf (A) + (B) = 100 Gewichtsprozent bezogen sind.

30

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Zweischichtlackierungen erhalten, die gegenüber Zweischichtlackierungen des Standes der Technik verbesserte Beständigkeiten gegenüber Laugen, Baumharz, Pankreatin, Superbenzin und

35

Methylethylketon, bessere Kratzfestigkeiten und bessere Metalleffekte aufweisen und härter sind als Zweischichtlackierungen des Standes der Technik.

- 5 In Stufe (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens können alle zur Herstellung von zweischichtigen Lackierungen geeigneten pigmentierten Basislacke eingesetzt werden. Derartige Basislacke sind dem Fachmann gut bekannt. Es können sowohl wasserverdünnbare Basislacke als auch
- 10 Basislacke auf Basis von organischen Lösemitteln eingesetzt werden. Geeignete Basislacke werden beispielsweise beschrieben in der US-A-3,639,147, DE-A-33, 33 072, DE-A-38 14 853, GB-A-2 012 191, US-A-3,953,644, EP-A-260 447, DE-A-39 03 804, EP-A-320
- 15 552, DE-A-36 28 124, US-A-4,719, 132, EP-A-297 576, EP-A-69 936, EP-A-89 497, EP-A-195 931, EP-A-228 003, EP-A-38 127 und DE-A-28 18 100.

- Es ist bevorzugt, daß in Stufe (1) ein Basislack
- 20 eingesetzt wird, der ein Metallpigment, vorzugsweise ein Aluminiumplättchenpigment enthält.

- In Stufe (2) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden dem in Stufe (1) applizierten Basislack in einer
- 25 Abdunstphase die organische Lösemittel bzw. das Wasser entzogen. Es ist bevorzugt, daß in Stufe (2) die Basislacksschicht nicht eingebrannt wird. Es ist selbstverständlich auch möglich, in Stufe (2) die Basislacksschicht wenigstens teilweise einzubrennen. Das
- 30 ist aber aus ökonomischen Gründen nachteilig, weil dann zur Herstellung der Zweischichtlackierung zwei anstelle von einem Einbrennvorgang benötigt werden.

- Es ist erfindungswesentlich, daß in Stufe (3) des
- 35 erfindungsgemäßen Verfahrens ein Pulverklarlack aufgebracht wird, der ein epoxidgruppenhaltiges

Polyacrylatharz als Bindemittel und als Vernetzungsmittel eine Mischung aus

- 5 (A) 5 bis 95, vorzugsweise 5 bis 80, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gewichtsprozent einer Verbindung, die im statistischen Mittel mindestens zwei Carboxylgruppen und mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei Säureanhydridgruppen pro Molekül enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und
- 10
- (B) 95 bis 5, vorzugsweise 95 bis 20, besonders bevorzugt 90 bis 50 Gewichtsprozent eines carboxylgruppenhaltigen Polyesterharzes, das erhältlich ist, indem
- 15
- (b1) ein Diol oder eine Mischung aus Diolen
- (b2) eine Verbindung, die pro Molekül mindestens drei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgruppen, wobei eine Säureanhydridgruppe als zu zwei Carboxylgruppen äquivalent angesehen wird, enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und
- 20
- 25
- (b3) eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäureanhydrid oder eine Mischung aus Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden
- 30
- in einem Molverhältnis von (b1) : (b2) : (b3) = 0,0 bis 3,0 : 1,0 : 1,5 bis 9,0, vorzugsweise 0,0 bis 2,0 : 1,0 : 2,0 bis 8,0, besonders bevorzugt 0,5 bis 2,0 : 1,0 : 2,0 bis 6,0 zu einem
- 35

Polyesterharz mit einer Säurezahl von 40 bis 300 vorzugsweise 80 bis 250 umgesetzt werden

enthält, wobei die Gewichtsprozentangaben auf (A) + (B)
5 = 100 Gewichtsprozent bezogen sind.

Unter Pulverklarlacken werden Pulverlacke verstanden, die transparent sind, d.h. sie enthalten entweder keine Pigmente oder sie sind so pigmentiert, daß sie noch
10 transparent sind.

Unter einem epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharz wird ein Polymer verstanden, das durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das
15 mindestens eine Epoxidgruppe im Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Epoxidgruppe im Molekül enthält, herstellbar ist, wobei mindestens eines der Monomere ein Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure ist.

20

Epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze sind bekannt (vgl. z.B. EP-A-299 420, DE-B-22 14 650, US-A-4,091,048 und US-A-3,781,379).

25 Als Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die mindestens eine Epoxidgruppe im Molekül enthalten, werden Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und Allylglycidylether genannt.

30 Als Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine Epoxidgruppe im Molekül enthalten, werden Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure, die 1 bis 20 Kohlenstoffatome im Alkylrest enthalten, insbesondere Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat,
35 Ethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und 2-Ethylhexylmethacrylat

genannt. Weitere Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine Epoxidgruppen im Molekül enthalten, sind Säuren, wie z.B. Acrylsäure und Methacrylsäure, Säureamide, wie z.B. Acrylsäure- und

5 Methacrylsäureamid, vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol, Methylstyrol und Vinyltoluol, Nitrile, wie Acrylnitril und Methacrylnitril, Vinyl- und Vinylidenhalogenide, wie Vinylchlorid und Vinylidenfluorid, Vinylester, wie z.B. Vinylacetat und

10 hydroxylgruppenhaltige Monomere, wie z.B. Hydroxyethylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat.

Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz weist üblicherweise ein Epoxidäquivalentgewicht von 400 bis

15 2500, vorzugsweise 500 bis 1500, besonders bevorzugt 600 bis 1200, ein zahlenmittleres Molekulargewicht (gelpermeationschromatisch unter Verwendung eines Polystyrolstandards bestimmt) von 1000 bis 15000, vorzugsweise von 1200 bis 7000, besonders bevorzugt von

20 1500 bis 5000 und eine Glasübergangstemperatur (T_g) von 30 bis 80, vorzugsweise von 40 bis 70, besonders bevorzugt von 40 bis 60°C auf (gemessen mit Hilfe der differential scanning calorimetrie (DSC)).

25 Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz kann nach allgemein gut bekannten Methoden durch radikalische Polymerisation hergestellt werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Pulverklarlacke

30 enthalten als Vernetzungsmittel eine Mischung aus

(A) 5 bis 95 vorzugsweise 5 bis 80, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gewichtsprozent einer Verbindung, die im statistischen Mittel mindestens

35 zwei Carboxylgruppen und mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei Säureanhydridgruppen pro

Molekül enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und

- (B) 95 bis 5, vorzugsweise 95 bis 20, besonders bevorzugt 90 bis 50 Gewichtsprozent eines carboxylgruppenhaltigen Polyesterharzes, das erhältlich ist, indem

(b1) ein Diol oder eine Mischung aus Diolen

- (b2) eine Verbindung, die pro Molekül mindestens drei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgruppen, wobei eine Säureanhydridgruppe als zu zwei Carboxylgruppen äquivalent angesehen wird, enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und

- (b3) eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäureanhydrid oder eine Mischung aus Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden

- in einem Molverhältnis von (b1) : (b2) : (b3) = 0,0 bis 3,0:1,0:1,5 bis 9,0, vorzugsweise 0,0 bis 2,0:1,0:2,0 bis 8,0 besonders bevorzugt 0,5 bis 2,0:1,0 : 2,0 bis 6,0 zu einem Polyesterharz mit einer Säurezahl von 40 bis 300, vorzugsweise 80 bis 250 umgesetzt werden,

- wobei die Gewichtsprozentangaben auf (A) + (B) = 100 Gewichtsprozent bezogen sind.

- Als Komponente (A) können Polyanhydride von Polycarbonsäuren oder Mischungen aus Polycarbonsäuren, insbesondere Polyanhydride von Dicarbonsäuren oder Mischungen aus Dicarbonsäuren eingesetzt werden.

Derartige Polyanhydride sind herstellbar, indem der Polycarbonsäure bzw. der Mischung aus Polycarbonsäuren Wasser entzogen wird, wobei jeweils zwei Carboxylgruppen zu einer Anhydridgruppe umgesetzt werden. Derartige Herstellungsverfahren sind gut bekannt und brauchen daher nicht näher erläutert zu werden.

Als Komponente (A) können auch mit einem Polyol modifizierte Polyanhydride wie sie in der EP-A-299 420 beschrieben werden, eingesetzt werden.

Als Komponente (A) werden vorzugsweise lineare Polyanhydride von aliphatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mit 3 bis 20, vorzugsweise 6 bis 12 Kohlenstoffatomen im Molekül oder lineare Polyanhydride von Mischungen aus solchen Dicarbonsäuren eingesetzt. Konkrete Beispiele für bevorzugt eingesetzte Polyanhydride sind Poly(adipinsäureanhydrid), Poly(azelainsäureanhydrid), Poly(sebazinsäureanhydrid), Poly(dodecandisäureanhydrid) und Poly(cyclohexandicarbonsäureanhydrid).

Das als Komponente (B) eingesetzte carboxylgruppenhaltige Polyesterharz ist erhältlich, indem

(b1) ein Diol oder eine Mischung aus Diolen

(b2) eine Verbindung, die pro Molekül mindestens drei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgruppen, wobei eine Säureanhydridgruppe als zu zwei Carboxylgruppen äquivalent angesehen wird,

enthält oder eine Mischung aus solchen
Verbindungen und

- 5 (b3) eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäureanhydrid
oder eine Mischung aus Dicarbonsäuren und/oder
Dicarbonsäureanhydriden

in einem Molverhältnis von (b1) : (b2) : (b3) = 0,0 bis
3,0:1,0:1,5 bis 9,0, vorzugsweise 0,0 bis 2,0:1,0:2,0
10 bis 8,0, besonders bevorzugt 0,5 bis 2,0:1,0:2,0 bis
6,0 zu einem Polyesterharz mit einer Säurezahl von 40
bis 300, vorzugsweise 80 bis 250, umgesetzt werden.

Die Umsetzung von (b1), (b2) und (b3) wird nach den gut
15 bekannten Methoden der Polyesterharzherstellung
durchgeführt. Die Reaktionstemperaturen liegen
üblicherweise bei 140 bis 240, vorzugsweise bei 160 bis
200 °C.

20 Als Komponente (b1) wird ein Diol oder eine Mischung
aus Diolen eingesetzt. Unter einem Diol wird eine
organische Verbindung, die pro Molekül zwei
Hydroxylgruppen enthält, verstanden. Beispiele für
einsetzbare Diole sind Ethylenglykol, Propylenglykol,
25 Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, Cyclohexandiol,
Cyclohexandimethanol, hydriertes Bisphenol-A,
Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Addukte von Bisphenol-A,
hydriertem Bisphenol-A und Diethylenglykol. Als
Komponente (b1) werden vorzugsweise aliphatische oder
30 cycloaliphatische Diole mit 2 bis 16, vorzugsweise 2
bis 12 Kohlenstoffatomen im Molekül oder Mischungen aus
solchen Diolen eingesetzt.

Als Komponenten (b2) wird eine Verbindung eingesetzt,
35 die pro Molekül mindestens drei funktionelle Gruppen,
ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Amino-, sekundären

Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgruppen, wobei eine Säureanhydridgruppe als zu zwei Carboxylgruppen äquivalent angesehen wird, enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen.

5

Als Komponente (b2) können beispielsweise Verbindungen eingesetzt werden, die pro Molekül mindestens drei Hydroxylgruppen enthalten. Beispiele für solche Verbindungen sind Trimethylolpropan, Pentaerythrit,

10 Trimethylolethan und Glycerin.

Als Komponente (b2) können auch Verbindungen eingesetzt werden, die pro Molekül zwei Hydroxyl- und eine Carboxylgruppe enthalten. Ein Beispiel für eine solche

15 Verbindung ist Dimethylolpropionsäure.

Als Komponente (b2) können auch Verbindungen eingesetzt werden, die pro Molekül zwei primäre Amino- und eine Hydroxylgruppe enthalten. Ein Beispiel für eine solche

20 Verbindung ist Diaminopropanol.

Als Komponente (b2) können auch Verbindungen eingesetzt werden, die pro Molekül mindestens drei Carboxyl- bzw. mindestens eine Säureanhydrid- und eine Carboxylgruppe
25 enthalten. Beispiele für derartige Verbindungen sind Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäure und Pyromellithsäureanhydrid.

Als Komponente (b3) wird eine Dicarbonsäure, ein
30 Dicarbonsäureanhydrid oder eine Mischung aus Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden eingesetzt. Beispiele für einsetzbare Dicarbonsäuren sind gesättigte und ungesättigte aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure,
35 Sebazinsäure, Azelainsäure, Dodecandisäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure,

Hexahydrophthalsäure und Tetrahydrophthalsäure.
Beispiele für einsetzbare Dicarbonsäureanhydride sind
die Anhydride der genannten Säuren.

- 5 Als Komponente (b3) können auch aromatische
Dicarbonsäuren und deren Anhydride, wie z.B.
Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure
eingesetzt werden. Der Einsatz von aromatischen
Dicarbonsäuren und deren Anhydriden ist weniger
10 bevorzugt.

- Die Mischung aus (A) und (B) wird üblicherweise in
einer solchen Menge eingesetzt, daß pro Äquivalent
Epoxidgruppen des epoxidgruppenhaltigen
15 Polyacrylatharzes 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 0,75 bis
1,25 Äquivalente Carboxylgruppen vorliegen, wobei jede
Anhydridgruppe als zu einer Carboxylgruppe äquivalent
angesehen wird. Die Menge an vorliegenden
Carboxylgruppen kann durch Titration mit einer
20 alkoholischen KOH-Lösung ermittelt werden. Bei dieser
Titration wird für jede Anhydridgruppe eine
monofunktionelle Carboxylgruppe bestimmt.

- Die erfindungsgemäß eingesetzten Pulverklarlacke können
25 neben dem epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharz und der
Mischung aus (A) und (B) noch einen oder mehrere
Vernetzungskatalysatoren, transparente Pigmente sowie
weitere, für Pulverklarlacke übliche Zusätze wie z.B.
UV-Stabilisatoren und Verlaufshilfsmittel enthalten.

- 30 Die erfindungsgemäß eingesetzten Pulverklarlacke können
hergestellt werden, indem das epoxidgruppenhaltige
Polyacrylatharz, die Mischung aus (A) und (B) sowie
gegebenenfalls weitere übliche Zusätze vermischt
35 werden, die Mischung extrudiert und das erhaltene
Extrudat vermahlen wird.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Zweischichtlackierungen können auf beliebige Substrate, wie z.B. Metall, Holz, Glas oder Kunststoff appliziert werden: Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens
5 werden vorzugsweise Zweischichtlackierungen für Automobilkarosserien hergestellt.

Aus den erfindungsgemäß eingesetzten Pulverklarlacken können durch Zumischen von weißen oder farbigen
10 Pigmenten auch farbige Pulverlacke hergestellt werden. Diese Pulverlacke können auch zur einschichtigen Beschichtung von beliebigen Substraten, wie z.B. Metall, Holz, Glas oder Kunststoff eingesetzt werden.

15 Die erfindungsgemäß eingesetzten Pulverlacke können mit Hilfe aller für Pulverlacke gebräuchliche Applikationstechniken appliziert werden. Die Pulverlacke werden vorzugsweise elektrostatisch appliziert.

20 Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

25

1. Herstellung eines epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharzes

30 Zu 30,0 Gewichtsteilen Xylol wird innerhalb von 4 Stunden eine Mischung aus 37,06 Gewichtsteilen Methylmethacrylat, 14,40 Gewichtsteilen Glycidylmethacrylat, 9,00 Gewichtsteilen
35 n-Butylacrylat und 6,54 Gewichtsteilen Styrol bei 120 °C gegeben. Beginnend mit der Zugabe der Monomerenmischung werden 3,0 Teile tert. Butylper-

2-ethylhexanoat (TBPEH; Hersteller: Peroxid Chemie) innerhalb von 4,5 Stunden zugegeben. Während der Zugabe der Monomerenmischung und des Peroxids beträgt die Reaktionstemperatur 140 °C. Diese Temperatur wird nach Beendigung der Zugabe des Peroxids noch für eine Stunde gehalten. Dann wird das Xylol bei vermindertem Druck entfernt, das Kunstharz auf 180 °C erhitzt und aus dem Reaktionsgefäß abgelassen. Das erhaltene Polyacrylatharz weist ein Epoxidäquivalentgewicht von 686 g/mol auf.

2. Herstellung der Komponente (A)

67,2 Gewichtsteile Dodecandisäure werden zusammen mit 29,8 Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid in ein Reaktionsgefäß mit Rückflußfühler eingewogen. Die Mischung wird langsam erhitzt bis Rückfluß einsetzt und 3 Stunden unter Rückfluß belassen. Danach wird die entstandene Essigsäure abdestilliert. Anschließend wird das Reaktionsprodukt nochmals mit 3,00 Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid versetzt und für eine Stunde auf Rückflußtemperatur erhitzt. Schließlich wird die entstandene Essigsäure abdestilliert und das Reaktionsprodukt bei 90° C aus dem Reaktionsgefäß abgelassen.

3. Herstellung der Komponente (B)

3.1. 153,3 g Hexandiol-1,6, 370,6 g Trimethylolpropan, 119,9 g Diethylenglykol und 1419,3 g Hexahydrophthalsäureanhydrid werden in einen Reaktionskessel eingewogen.

Die Mischung wird langsam aufgeheizt und das entstehende Wasser dem Reaktionsgemisch mit Hilfe eines Wasserabscheiders entzogen. Sobald das Reaktionsprodukt eine Säurezahl von 160 erreicht hat wird abgekühlt und bei 100 °C aus dem Reaktionsgefäß abgelassen. Das so erhaltene carboxylgruppenhaltige Polyesterharz weist eine Glasübergangstemperatur (T_G) von 26 °C auf.

3.2. 612,9 g Cyclohexandimethanol-1,4, 513,9 g Bernsteinsäureanhydrid, 792,4 g Hexahydrophthalsäureanhydrid und 328,8 g Trimethylolpropan werden in einen Reaktionskessel eingewogen. Die Mischung wird langsam aufgeheizt und das entstehende Wasser dem Reaktionsgemisch mit Hilfe eines Wasserabscheiders entzogen. Sobald das Reaktionsprodukt eine Säurezahl von 135 erreicht hat, wird abgekühlt und bei 100 °C aus dem Reaktionsgefäß abgelassen. Das so erhaltene carboxylgruppenhaltige Polyesterharz weist eine Glasübergangstemperatur (T_G) von 25 °C auf.

4. Herstellung erfindungsgemäßer Pulverklarlacke

4.1. 1372 g des gemäß Punkt 1 hergestellten epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharzes werden zusammen mit 124 g der gemäß Punkt 2 hergestellten Komponente (A), 438 g der gemäß Punkt 3.1 hergestellten Komponente (B), 48,8 g eines ersten Lichtschutzmittels (Tinuvin® 900, Hersteller: Ciba Geigy AG), 32,5 g eines zweiten Lichtschutzmittels (Tinuvin® 144, Hersteller: Ciba Geigy AG), 813 g Benzoin und 8,13 g eines

Verlaufsmittels auf Polyacrylatharzbasis
(Perenol[®] F40, Hersteller: Henkel KGaA) in einer
Vorschneidemühle zerkleinert und vorgemischt. Die
so erhaltene Mischung wird anschließend in einem
5 Ko-Kneter der Firma Buss (Typ PLK 46) extrudiert,
wobei die Temperatur in der Mitte des
Extrusionsraums 90 - 110°C beträgt. Das Extrudat
wird schnell auf Raumtemperatur abgekühlt, in
einer Prall-Mühle (ACM 2 L der Firma Hosokawa
10 MikroPul) zu einem Pulver mit einem mittleren
Teilchendurchmesser von 30 - 40 µm vermahlen und
durch ein Sieb mit einer Porengröße von 125 µm
gesiebt.

15 4.2. 1372, g des gemäß Punkt 1 hergestellten
epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharzes werden
zusammen mit 126,7 g der gemäß Punkt 2
hergestellten Komponente (A), 553,3 g der gemäß
Punkt 3.1 hergestellten Komponente (B), 53,9 eines
20 ersten Lichtschutzmittels (Tinuvin[®] 900,
Hersteller: Ciba Geigy AG), 36,0 g eines zweiten
Lichtschutzmittels (Tinuvin[®] 144, Hersteller:
Ciba Geigy AG), 9,0 g Benzoin und 9,0 g eines
Verlaufshilfsmittels auf Polyacrylatharzbasis
25 (Perenol[®] F40, Hersteller: Henkel KGaA), in einer
Vorschneidemühle zerkleinert und gemischt. Die so
erhaltene Mischung wird anschließend in einem Ko-
Kneter der Firma Buss (Typ PLK 46) extrudiert,
wobei die Temperatur in der Mitte des
30 Extrusionsraumes 90 - 110°C beträgt. Das Extrudat
wird schnell auf Raumtemperatur abgekühlt, in
einer Prall-Mühle (ACM 2 L der Hosokawa MikroPul)
zu einem Pulver mit einem mittleren
Teilchendurchmesser von 30 - 40 µm vermahlen und
35 durch ein Sieb mit einer Porengröße von 125 µm
gesiebt.

5. Herstellung von Pulverklarlacken des Standes der Technik

5.1. Herstellung eines gemäß der Lehre der EP-A-299 420 modifizierten polymeren Anhydrids

874 Gewichtsteile der gemäß Punkt 2. hergestellten Komponente (A) werden mit 97,8 Gewichtsteilen Trimethylolpropan versetzt und die Reaktionsmischung 1,5 Stunden lang bei 130 °C gehalten. Anschließend wird das Reaktionsprodukt bei 90 °C aus dem Reaktionsgefäß abgelassen.

5.2. Herstellung eines Pulverklarlackes gemäß Lehre der EP-A-299 420

1372 g des gemäß Punkt 1 hergestellten epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharzes werden zusammen mit 380 g des gemäß Punkt 5.1 modifizierten polymeren Anhydrides, 44,2 g eines ersten Lichtschutzmittels (Tinuvin[®] 900, Hersteller: Ciba Geigy AG) 29,5 g eines zweiten Lichtschutzmittels (Tinuvin[®] 144, Hersteller: Ciba Geigy AG) 7,4 g Benzoin und 7,4 g eines Verlaufsmittels auf Polyacrylatbasis (Perenol[®] F40, Hersteller: Henkel) in einer Vorschneidemühle zerkleinert und vorgemischt. Die so erhaltene Mischung wird anschließend in einem Ko-Kneter der Firma Buss (Typ PLK 46) extrudiert, wobei die Temperatur in der Mitte des Extrusionsraums 90 - 110°C beträgt. Das Extrudat wird schnell auf Raumtemperatur abgekühlt, in einer Prall-Mühle (ACM 2 L der Firma Hosokawa MikroPul) zu einem Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 30 - 40 µm

vermahlen und durch ein Sieb mit einer Porengröße von 125 µm gesiebt. In diesem Pulverlack ist soviel des gemäß Punkt 5.1 modifizierten polymeren Anhydrides enthalten, daß - wie in den gemäß Punkt 4.1. und 4.2. hergestellten erfindungsgemäßen Pulverlacken - pro Epoxidgruppe des Polyacrylatharzes eine freie Carboxylgruppe bzw. eine Anhydridgruppe des Vernetzungsmittels vorhanden ist. Von den übrigen Komponenten wurden jeweils soviel eingesetzt, daß die prozentualen Anteile - bezogen auf den Gehalt an Bindemittel plus Vernetzungsmittel gleich 100 Gew.-% - denen in den gemäß Punkt 4.1. und 4.2. hergestellten erfindungsgemäßen Pulverlacken entsprechen.

5.3. Herstellung eines Pulverlackes, der ausschließlich die Komponente (A) als Vernetzungsmittel enthält

1372 g des gemäß Punkt 1 hergestellten epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharzes werden zusammen mit 380 g der gemäß Punkt 2 hergestellten Komponente (A), 44,2 g eines ersten Lichtschutzmittels (Tinuvin® 900, Hersteller: Ciba Geigy AG), 29,5 g eines zweiten Lichtschutzmittels (Tinuvin® 144, Hersteller: Ciba Geigy AG), 7,4 g Benzoin und 7,4 g eines Verlaufsmittels auf Polyacrylatharzbasis (Perenol® F40, Hersteller: Henkel KGaA) in einer Vorschneidemühle zerkleinert und vorgemischt. Die so erhaltene Mischung wird anschließend in einem Ko-Kneter der Firma Buss (Typ PLK 46) extrudiert, wobei die Temperatur in der Mitte des Extrusionsraumes 90 - 110°C beträgt. Das Extrudat wird schnell auf Raumtemperatur abgekühlt, in einer Prall-Mühle (ACM 2 L der Firma Hosokawa MikroPul) zu einem Pulver mit einem

20

mittleren Teilchendurchmesser von 30 - 40 μm
vermahlen und durch ein Sieb mit einer
Porengröße von 125 μm gesiebt. In diesem
Pulverlack sind soviel des gemäß Punkt 5.1
5 modifizierten polymeren Anhydrids enthalten, daß
- wie in den gemäß Punkt 4.1 und 4.2 hergestellten
erfindungsgemäßen Pulverklarlacken - pro
Epoxidgruppe des Polyacrylatharzes eine freie
Carboxylgruppe bzw. eine Anhydridgruppe des
10 Vernetzungsmittels vorhanden
ist. Von den übrigen Komponenten wurde jeweils
soviel eingesetzt, daß die prozentualen Anteile -
bezogen auf den Gehalt am Bindemittel plus
Vernetzungsmittel gleich 100 Gew.- % - denen in
15 den gemäß Punkt 4.1. und 4.2. hergestellten
erfindungsgemäßen Pulverlacken entsprechen.

6. Herstellung von Zweischichtlackierungen

20

Auf mit einer handelsüblichen
Elektrotauchlackierung und einem handelsüblichen
Füller beschichtete phosphatierte Stahlbleche wird
ein handelsüblicher, Polyurethan, Polyester und
25 Melaminharz enthaltender wasserverdünnter, mit
Aluminiumplättchen pigmentierter Basislack so
appliziert, daß eine Trockenfilmdicke von 12 bis
15 μm erhalten wird. Der applizierte Basislack
wird 10 Minuten bei Raumtemperatur und 10 Minuten
30 bei 80 °C getrocknet. Auf die so beschichteten
Stahlbleche werden dann die gemäß Punkt
4.1., 4.2., 5.2, und 5.3 hergestellten
Pulverklarlacke elektrostatisch so überlackiert,
daß eine Filmdicke des Klarlackes von 50 bis
35 60 μm erhalten wird. Schließlich werden
Basislack und Pulverklarlack 20 Minuten bei 160 °C

(Objekttemperatur) eingebrannt.

Die Zweischichtlackierungen, die unter Verwendung
der gemäß Punkt 4.1. und 4.2. hergestellten
5 erfindungsgemäßen Pulverklarlacke hergestellt
worden sind, zeigen besser Beständigkeiten
gegenüber Laugen, Baumharz, Pankreatin,
Superbenzin und Methylethylketon, bessere
Kratzfestigkeiten, bessere Metalleffekte und sind
10 härter als die Zweischichtlackierungen, die unter
Verwendung der gemäß Punkt 5.2. und 5.3.
hergestellten Pulverklarlacke des Standes der
Technik hergestellt worden sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von
5 Zweischichtlackierungen auf einer
Substratoberfläche, bei dem
- (1) ein pigmentierter Basislack auf die
10 Substratoberfläche aufgebracht wird
- (2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Lack ein
Polymerfilm gebildet wird
- (3) auf die so erhaltene Basislackschicht ein
15 Pulverklarlack aufgebracht wird, der ein
epoxidgruppenhaltiges Polyacrylatharz als
Bindemittel enthält und anschließend
- (4) die Basislackschicht zusammen mit der
20 Pulverklarlackschicht eingebrannt wird,
- dadurch gekennzeichnet, daß der in Stufe (3)
eingesetzte Pulverklarlack als Vernetzungsmittel
eine Mischung aus
- 25 (A) 5 bis 95 Gewichtsprozent einer Verbindung, die
im statistischen Mittel mindestens zwei
Carboxylgruppen und mindestens eine
Säureanhydridgruppe pro Molekül enthält oder
30 eine Mischung aus solchen Verbindungen und
- (B) 95 bis 5 Gewichtsprozent eines
carboxylgruppenhaltigen Polyesterharzes, das
35 erhältlich ist, indem

(b1) ein Diol oder eine Mischung aus Diolen

(b2) eine Verbindung, die pro Molekül
mindestens drei funktionelle Gruppen,
5 ausgewählt aus Hydroxyl-, primären
Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und
Säureanhydridgruppen, wobei eine
Säureanhydridgruppe als zu zwei
Carboxylgruppen äquivalent angesehen
10 wird, enthält oder eine Mischung aus
solchen Verbindungen und

(b3) eine Dicarbonsäure, ein
Dicarbonsäureanhydrid oder eine Mischung
15 aus Dicarbonsäuren und/oder
Dicarbonsäureanhydriden

in einem Molverhältnis von (b1) : (b2) : (b3)
= 0,0 bis 3,0 : 1,0 : 1,5 bis 9,0 zu einem
20 Polyesterharz mit einer Säurezahl von 40 bis
300 umgesetzt werden

enthält, wobei die Gewichtsprozentangaben auf (A)
+ (B) = 100 Gewichtsprozent bezogen sind.

25

2. Pulverlacke, die ein epoxidgruppenhaltiges
Polyacrylatharz als Bindemittel enthalten, dadurch
gekennzeichnet, daß sie als Vernetzungsmittel eine
30 Mischung aus

(A) 5 bis 95 Gewichtsprozent einer Verbindung, die
im statistischen Mittel mindestens zwei
Carboxylgruppen und mindestens eine
35 Säureanhydridgruppe pro Molekül enthält oder
eine Mischung aus solchen Verbindungen und

- (B) 95 bis 5 Gewichtsprozent eines carboxylgruppenhaltigen Polyesterharzes, das erhältlich ist, indem
- 5 (b1) ein Diol oder eine Mischung aus Diolen
- (b2) eine Verbindung, die pro Molekül mindestens drei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus Hydroxyl-, primären
- 10 Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgruppen, wobei eine Säureanhydridgruppe als zu zwei Carboxylgruppen äquivalent angesehen wird, enthält oder eine Mischung aus
- 15 solchen Verbindungen und
- (b3) eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäureanhydrid oder eine Mischung
- 20 aus Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden
- in einem Molverhältnis von (b1) : (b2) : (b3) = 0,0 : bis 3,0 : 1,0 : 1,5 bis 9,0 zu einem Polyesterharz mit einer Säurezahl von 40 bis
- 25 300 umgesetzt werden

enthalten, wobei die Gewichtsprozentangaben auf (A) + (B) = 100 Gewichtsprozent bezogen sind.

30

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der in Stufe (1) aufgebrauchte Basislack ein Metallpigment, vorzugsweise ein Aluminiumplättchenpigment, enthält.

35

4. Verfahren oder Pulverlacke nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) ein Polyanhydrid einer aliphatischen oder cycloaliphatischen Polycarbonsäure, vorzugsweise einer aliphatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäure ist.
5. Verwendung der Pulverlacke nach Anspruch 2 oder 4 als Pulverklarlacke zur Herstellung von Zweischichtlackierungen, wobei die Zweischichtlackierungen herstellbar sind, indem
- (1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird
 - (2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Lack ein Polymerfilm gebildet wird
 - (3) auf die so erhaltene Basislacksschicht ein Pulverklarlack gemäß Anspruch 2 oder 4, aufgebracht wird und anschließend
 - (4) die Basislacksschicht zusammen mit der Pulverklarlacksschicht eingebrannt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/01601

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁵: C 09 D 133/14; C 09 D 167/02; B 05 D 7/16; C 08 G 59/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁵: C 09 D; C 08 G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE, A, 4 032 391 (HOECHST AG) 16 April 1992 see page 2, line 23 - line 57; claims 1,5,6; examples 1,2,5	1-5
A	EP, A, 0 212 457 (PPG INDUSTRIES) 4 March 1987 see page 6, line 17 - line 19 see page 7, line 6 - line 9 see page 9, line 9 - line 14 see page 26, line 8 - line 20 see claims 1-11	1-5
A	EP, A, 0 038 635 (DAINIPPON) 28 October 1981 see page 2, line 7 - line 18 see page 3, line 3 - line 10 see examples 1,7 see claims 1,2,9	1,2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 October 1993 (12.10.93)

Date of mailing of the international search report

26 October 1993 (26.10.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9301601
SA 75762

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

12/10/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4032391	16-04-92	None	

EP-A-0212457	04-03-87	US-A- 4703101	27-10-87
		US-A- 4650718	17-03-87
		US-A- 4681811	21-07-87
		AU-B- 574579	07-07-88
		AU-A- 6091086	02-04-87
		CA-A- 1251298	14-03-89
		DE-A- 3682847	23-01-92
		JP-A- 62087288	21-04-87
		US-A- 4764430	16-08-88

EP-A-0038635	28-10-81	JP-C- 1649850	30-03-92
		JP-B- 3002915	17-01-91
		JP-A- 56136856	26-10-81
		US-A- 4499239	12-02-85

EPO FORM P077

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/01601

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Kl. 5 C09D133/14; C09D167/02; B05D7/16; C08G59/32		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C09D ; C08G	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	DE,A,4 032 391 (HOECHST AG) 16. April 1992 siehe Seite 2, Zeile 23 - Zeile 57; Ansprüche 1,5,6; Beispiele 1,2,5 ---	1-5
A	EP,A,0 212 457 (PPG INDUSTRIES) 4. März 1987 siehe Seite 6, Zeile 17 - Zeile 19 siehe Seite 7, Zeile 6 - Zeile 9 siehe Seite 9, Zeile 9 - Zeile 14 siehe Seite 26, Zeile 8 - Zeile 20 siehe Ansprüche 1-11 --- <div style="text-align: right;">-/-</div>	1-5
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <div style="text-align: center; font-weight: bold;">12. OKTOBER 1993</div>		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; font-weight: bold;">26. 10. 93</div>
Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center; font-weight: bold;">EUROPAISCHES PATENTAMT</div>		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <div style="text-align: center; font-weight: bold;">ENGEL S.L.</div>

RL EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP.A,0 038 635 (DAINIPPON) 28. Oktober 1981 siehe Seite 2, Zeile 7 - Zeile 18 siehe Seite 3, Zeile 3 - Zeile 10 siehe Beispiele 1,7 siehe Ansprüche 1,2,9</p> <p>-----</p>	1,2

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9301601
SA 75762

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

12/10/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-4032391	16-04-92	Keine	
EP-A-0212457	04-03-87	US-A- 4703101	27-10-87
		US-A- 4650718	17-03-87
		US-A- 4681811	21-07-87
		AU-B- 574579	07-07-88
		AU-A- 6091086	02-04-87
		CA-A- 1251298	14-03-89
		DE-A- 3682847	23-01-92
		JP-A- 62087288	21-04-87
		US-A- 4764430	16-08-88
EP-A-0038635	28-10-81	JP-C- 1649850	30-03-92
		JP-B- 3002915	17-01-91
		JP-A- 56136856	26-10-81
		US-A- 4499239	12-02-85

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82